

PAT-NO: JP404156978A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04156978 A
TITLE: METHOD FOR FORMING MONOMOLECULAR FILM AND ITS STRUCTURE
PUBN-DATE: May 29, 1992
INVENTOR-INFORMATION:
NAME
MORIIZUMI, TOYOE
ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
RES DEV CORP OF JAPAN N/A
APPL-NO: JP02279646
APPL-DATE: October 17, 1990
INT-CL (IPC): B05D001/20, B01J019/00 , H01L021/3205 , H01L021/368 , H01L021/90
US-CL-CURRENT: 427/533
ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a monomolecular film joined with different molecules by developing a monomolecular film on water surface, applying external force on a specified position of the film to form a low energy area, and then dropping a trace amt. of different molecule to this area.

CONSTITUTION: After developing a monomolecular film of molecule (A) on water surface, external force is applied on a specified position of the film to form a low energy area. Then a trace amt. of molecule (B) is dropped thereinto. By removing the external force after the solvent in the drops completely vaporized, an area of molecule B surrounded by molecule A is formed, and thereby, a monomolecular film having molecular joints on interfaces can be obtd. As the external force, noncontact external force such as electric field, energy particle beam, laser light, or heat can be used. By applying the external force with using fine movement of a scanning tunnel electron microscope, the molecule (B) area can be made as small as an order of \AA .

COPYRIGHT: (C)1992, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平4-156978

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)5月29日

B 05 D 1/20
B 01 J 19/00
H 01 L 21/3205
21/368
21/90

M

8720-4D
6345-4G

L
P

7353-4M
7353-4M
7353-4M

H 01 L 21/88

B

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑭ 発明の名称 単分子膜形成法とその構造

⑰ 特 願 平2-279646

⑱ 出 願 平2(1990)10月17日

特許法第30条第1項適用 平成2年9月29日、応用物理学会主催の「第51回応用物理学会学術講演会」において文書をもって発表

⑲ 発 明 者 森 泉 豊 栄 東京都世田谷区奥沢3-22-6

⑳ 出 願 人 新 技 術 事 業 団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 西 澤 利 夫

明 細 書

膜構造に関するものである。

(従来の技術とその課題)

1. 発明の名称

単分子膜形成法とその構造

2. 特許請求の範囲

(1) 単分子膜を水面上に展開し後に、所定の個所に強制的な外力を加えてエネルギーの低い場所を形成し、そこに他種分子の液滴を微量注入することを特徴とする異分子接合単分子膜の形成法。

(2) 請求項(1)記載の方法によって三次元集積単分子膜を形成する異分子接合単分子膜の形成法。

(3) 単分子膜の面内特定域に異種分子を配設してなることを特徴とする異分子接合単分子膜。

(4) 請求項(3)記載の単分子膜を三次元集積してなる三次元集積した異分子接合単分子膜。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、新しい単分子膜、すなわちLB膜の形成法と、分子集積回路等に有用な新しいLB

LB膜は、今後の分子素子技術の発展に欠かせないものとして期待されているものである。このLB膜は単分子膜を水面上に構成し、固体表面に規則正しく積み重ねたものであり、その構成やこれを形成するための方法についてもすでに多くの提案がなされてきている。そして現在までの研究では、膜面内の分子種と分子状態をできるだけ均一化し、同じ分子種の単分子膜を単純に累積するか、分子種を層毎に変える試みが行われてきている。しかしながら、半導体素子にみられるような基板と平行な面内におけるパターンニング技術についてはこれまでのLB膜の研究では行われてきていない。

たとえばLB膜の分子素子等の応用のための研究では、第9図に示したような層状に積み重ねた形態のものが研究対象となってきた。ここではp型色素(たとえばメロシアニン)とn型色素(例えばクリスタルバイオレット)に長鎖アルキ

ル基をつけた分子を使い、p n 接合 L B 膜を形成している。

しかしながら、このような状態では、個々の分子のもつ機能を十分に発揮することのできる分子素子を実現することはできなかった。長鎖の疎水性原子団が層と層の間に存在し、この部分が絶縁性のために導電キャリアの障壁となり、良好な接合特性が得られないためであった。

このような欠点を解消するために、L B 膜面内の二次元平面内での異性分子接合を実現する「部分展開法」をこの発明の発明者は提案し、また、異種分子同士の接合を利用した第 10 図に示したような構造の光導電性素子をすでに提案した。この素子は、第 10 図 (a) の場合のものは電荷移動錯体（たとえば、長鎖ビリジニウム-TCNQ 錯体）の 2 層単分子膜の中央に、同じ層数の色素（たとえば、メロシアニン色素）単分子膜が位置し、2 次元平面内でリード線-色素-リード線の異種分子接合を実現しようとするモデルである。また第 10 図 (b) は上記 (a) の構造を多層に

累積して、並列に接続したもので、各々のユニット間は絶縁性の高いアルキル基で電気的に分離されている。各々のユニットに光吸収特性の異なる色素を用いれば、光導電性素子のスペクトル感度を任意に設定できるという特徴を有している。

また、このような構造の L B 膜を形成するための部分展開のための方法として、テフロン糸により水面を仕切る大面積部分展開法と、微量溶液噴出法とをこの発明の発明者は提案し、その実現の可能性を実験的にも確認した。

すなわち、異種分子接合を実現するために、まず、第 11 図および第 12 図 (a) (b) に示したように、テフロン糸により水面を仕切る大面積部分展開法により、方形トラフの水面をテフロン糸により 2 領域に分けた。テフロン糸は水面に浮き、自在に変形できるように用いたが、基板が界面と接する領域では糸が基板と共に水面に潜り込む。そこで、他の部分の糸を安定して水面上に浮かせるために、スライドガラスのガイドを水中に置いた。2 種類の物質を別々の領域に展開し、表

面圧をモニタしながら膜を圧縮した。基板が空中にある時、スライドガラスに支えられている糸は界面に浮いて 2 領域を仕切っているが、基板が界面を通過する際に糸は水面下に入り、2 種の分子膜は水面上で接合し、そのまま基板に累積し L B 膜となる。実験ではアラキシン酸 (C_{20}) とスクアリウム (SQ) 色素（実際には SQ と C_{20} の 1 : 1 混合）を展開し一つの膜内に二つの領域をもつ L B 膜を得た。

次に、インクジェットプリンタに使われるような微量溶液噴出装置を使い、微量の展開液を水面上の決められた位置に部分展開することを試みた。この方法により、水面上に種々の分子の単分子膜領域が作られ、それを基板上に移し取ることで、分子デバイス、分子回路などを膜面内にもつ L B 膜を作ることができる。この際水面上に展開した単分子膜が飛散しないように、なんらかのバリアを展開部分に置かなければならない。そのための方法を次の実験により見出した。すなわち、あらかじめ水面にアラキシン酸 (C_{20}) L B 膜を展

開しておき、微量の異種分子の展開液をインクジェットセルにより打ち込んだところ、単分子膜上では液滴は安定しなかった。しかしながら、引き上げる途中の基板と水面の境界部分、すなわちメニスカスに吸い込まれ、急速に展開されることを確認した。具体的には、 C_{20} 分子のみを累積する途中のメニスカスに、SQ 溶液を打ち込んだところ、液滴は短時間（1 秒以下）の内に基板と L 膜の境界に沿って広がり、SQ が C_{20} 中に線幅数 $10 \mu m$ の多結晶の帯として析出する現象が認められた。このように、SQ の線が基板と水面の境界に沿って広がる原因を考えると単分子膜の表面エネルギー曲面を考えた場合、水面上にはエネルギーの差が存在しないが、メニスカス部分には局所的なエネルギーの谷があり、液滴がその極値に落込み安定状態をとるためと考えられる。このような考察から、さらに有効な部分展開法が考えられる。

しかしながら、これらの手法や、新しい L B 膜の構造化については検討の端にすぎたばかりであ

り、今後の発展に向っての接合構造の高度、高次化や高精度でのそれらの制御を可能とすることなどの多くの課題が残されている。

この発明はこのような事情を踏まえてなされたものであり、LB膜の部分展開法の新しい発展と、それによる新しいLB膜構造を提供するものである。

(課題を解決するための手段)

この発明は、上記の課題を解決するものとして、単分子膜を水面上に展開した後に、所定の箇所に強制的な外力を加えてエネルギーの低い場所を形成し、それに異種分子の液滴を微量注入することの特徴とする異分子接合単分子膜の形成方法を提供する。

また、この発明は、この方法によって単分子膜を3次元集積する方法をも提供する。

さらにまた、この発明は、上記の方法によって形成することのできる新しいLB膜構造を提供する。

この発明の方法における外力としては、たとえ

ば電界、エネルギー粒子ビーム、レーザー光、熱など非接触性の外力等を例示することができる。

以下、添付した図面に沿って、この発明の具体例を説明する。

たとえば第1図(a)(b)は、外力として電界を用いた場合のものである。

この第1図(a)に示したように、まず、分子Aとして、たとえば、電荷移動錯体の単分子膜を水面上に展開した後に、その部分に強制的な外力として電界を加えてエネルギーの低い場所を作る。そこにB分子、たとえば、メロシアン色素の液滴を微量注入する。その外力を液滴の溶媒が完全に気化した後に取り除けば、第1図(b)に示したように、A分子で囲まれたB分子の領域ができ、境界に分子の接合をもつ単分子膜ができる。この外力としては、上記した通り、静電界の他、加熱、レーザー光などが考えられる。水面上でこれらの外力をスキャンしながら展開液を打ち込めば、微細で制御性の良い2次元部分展開を行うことができる。この際STM(走査型トンネル顕微鏡)の微

動技術を用いれば、オングストロームオーダーの外力の走査ができる。また、STMの針の先端に電界により分子を吸着させることも可能であるから、一つの針で分子を水面に配設することも出来る。こうすれば、B分子の領域は分子数個のオーダーまで小さくすることができる。また、このようにして形成された単分子膜の特定領域に電子ビームをスキャンニングし、単分子膜形成分子の端部に特定官能基、たとえばアミノ基等を導入し、この部分にのみ特定分子を積層していくこともできる。

もう一つ微量注入法として水面下から微小ピペットにより展開液を注入することが考えられる。微小ピペットはガラス管を加熱溶解して引き延ばせば容易に得られ、たとえば、先端0.1 μ m径のピペットが得られる。このピペットの先端を水面下から水面に近接させ、圧力をかけピペット内部の展開液を押し出す。展開液としては、有機溶媒に単分子膜材料を溶かしたもの、あるいはその溶液に超音波をかけミセル化したものが考えられる。

このような微細部分展開法を使用することにより、たとえば第2図に示したように3次元集積した分子素子のネットワークを構築することができる。すなわち、単分子膜面内に(x, y)座標に依存した構造を作り、累積方向にも層毎に構造を作り、これを3次元的に集積する。この際、①～④までの各層の(x, y)座標が相互に一致しないとネットワークがずれてしまう。しかしながら、水面上のパターンは、第1図に示した針と微量溶液突出セルの(x, y)座標を制御すれば正確に描くことができる。もちろん、水面上、分子はある程度の流動、拡散現象を示すので、長時間パターンを維持することはできないが、数10分のパターン維持は可能である。従ってパターンを維持したまま、正確に基板上に移し取ればよい。このとき問題となるのが膜物質の流動である。通常の垂直浸漬法では、膜物質の流動のためのパターンがずれてしまう。この問題は、たとえば可動壁式水槽を使った垂直浸漬法により解決することができ、水面上の展開物質を流動を起こさずにその

まま基板上にすくい取ることができる。この方法における (x, y) 方向の合せ精度は、基板を上下する機械的精度、および可動壁の機械的安定性などで決まり、10 μ m 程度は容易に得られる。

さらに精度を高める方法としては展開した単分子膜の流動を、基板上に設けた合わせマークに従い微細に制御することが考えられる。その方法としては、(1) 基板付近 (特に端部) の流動を整える整流板を用意し、これを微細に制御する、(2) 単分子膜に電界 (静電力) により膜物質を吸収し、水面平行方向に微動させ流動を整える、(3) レーザー光を収束し Optical trapping 現象により分子を動かす、などが考えられる。

これ以上の合わせ精度、特に分子オーダの精度を達成するには、分子間の特異的反応を利用することが考えられる。例えば、免疫反応に代表される特異的吸着部位の組み合わせを分子の親水基部分に設け、既に基板上に付着した層表面に存在する原子団を、次に付着する層の特異的吸着部位が付着時点に (まだ水面上にある内に) 分子認識し、

込んだもので、グルコースを検知するバイオセンサ、および糖質を酸化して電流を得る電池として使うことができる。

以上の LB 膜を用いた新しい分子素子は単分子膜内における分子間の接合構造を有し、これにより分子単独の機能のみならず、複数分子の複合機能、3 次元分子集積回路では分子集団の総合機能を発揮させることができる。

なお、これら構造の形成において、分子間の接合、より具体的には機能性原子団の接合は、面状の接合としては、第 6 図に示した光導電素子、第 7 図に示した pn 接合、第 8 図に示した FET を構成する。これにより接合面の面積が大きくなり、色素と導電性部分 (すなわちオーミックコンタクト) の抵抗が下がり、色素 pn 接合の接触が安定し整流性が向上する。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図 (a) (b) は、この発明の方法の一例を示した断面構成図である。第 2 図は、この発明による三次元 LB 膜構造による素子を例示した断

相互に結合する。

さらに具体的には、この発明においては以下の分子素子等に有用な LB 膜構造が実現される。すなわち、まず有機分子による 2 次元の pn 接合分子素子を実現することができる。第 3 図 (a) (b) は、電荷移動錯体の膜中に p 型の色素 (メロシアン) 、n 型の色素 (たとえばクリスタルバイオレット) を配置させ、pn 接合にしたものである。

第 4 図 (a) (b) は有機分子による FET を示したものである。

さらに、これらの素子を 3 次元的に集積すれば、前述の第 2 図に示したような分子素子で作る 3 次元集積回路が得られる。三次元分子集積回路は電子機能、光機能以外に、化学反応機能をもつ素子への応用が期待される。たとえば、その一例として第 5 図のような電気化学素子の例を示すことができる。これはグルコース酸化酵素 (GOD) を、長鎖フェロンセン誘導体の LB 膜に吸着固定化した膜に電荷移動錯体をリード線として膜中に生め

面図である。

第 3 図 (a) (b) 、第 4 図 (a) (b) および第 5 図は、この発明による LB 膜構造を例示した構成図である。

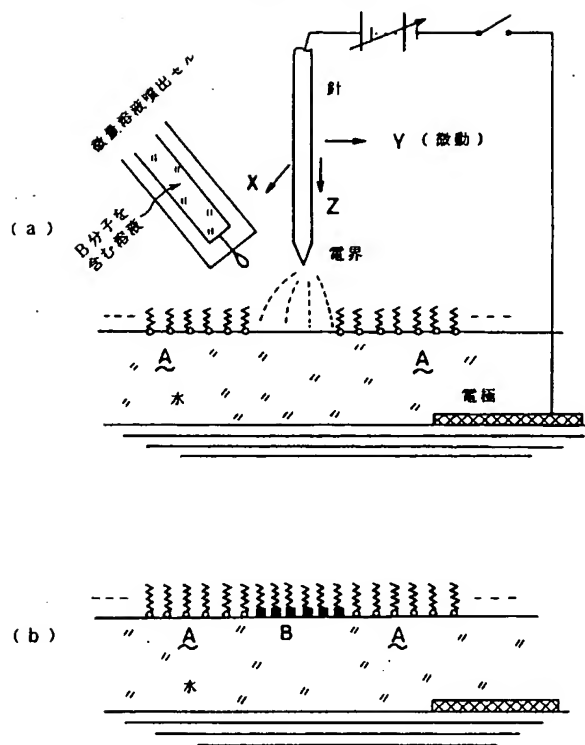
第 6 図、第 7 図および第 8 図は、この発明における面状接合を例示した断面構成図である。

第 9 図および第 10 図 (a) (b) は、従来の LB 膜構造を例示した断面構成図である。

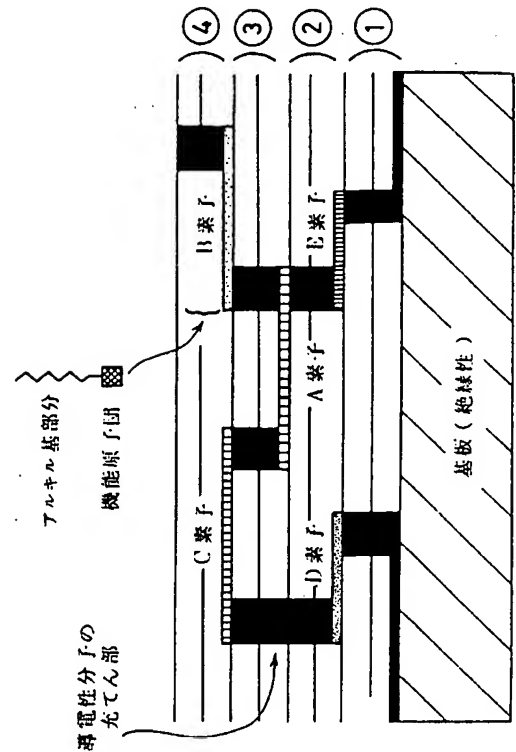
第 11 図および第 12 図 (a) (b) は、大面積部分展開法を示した斜視図と工程断面図である。

代理人 弁理士 西 澤 利 夫

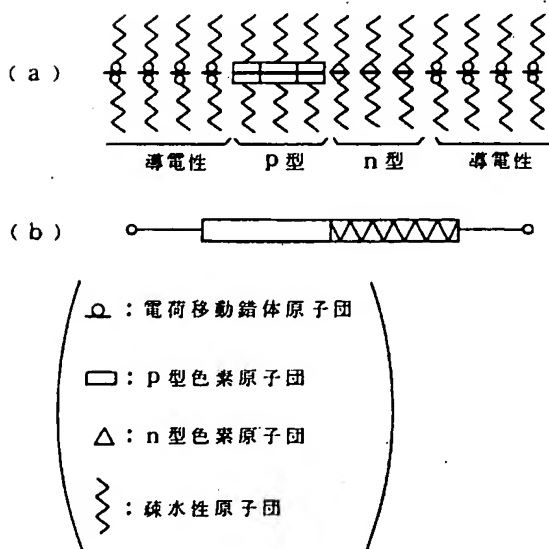
第 1 図



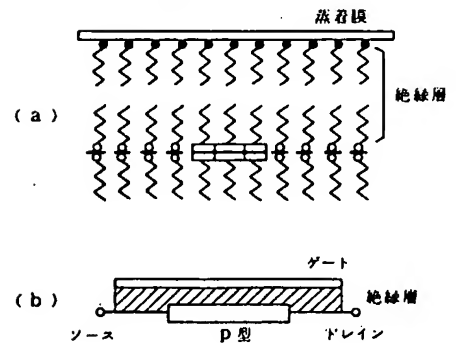
第 2 図



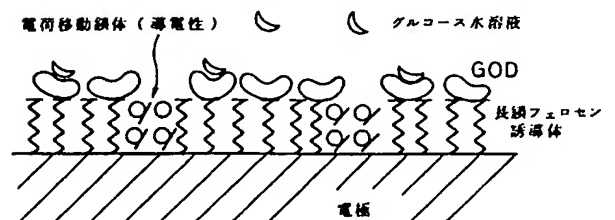
第 3 図



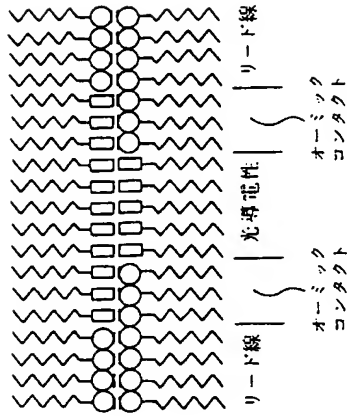
第 4 図



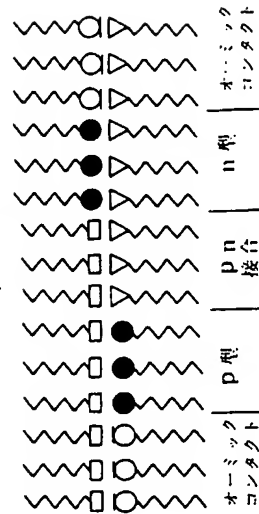
第 5 図



第 6 図

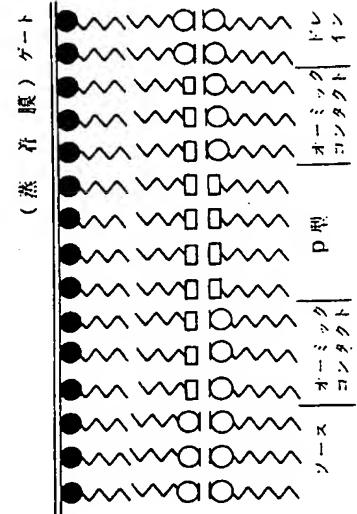


第 7 図

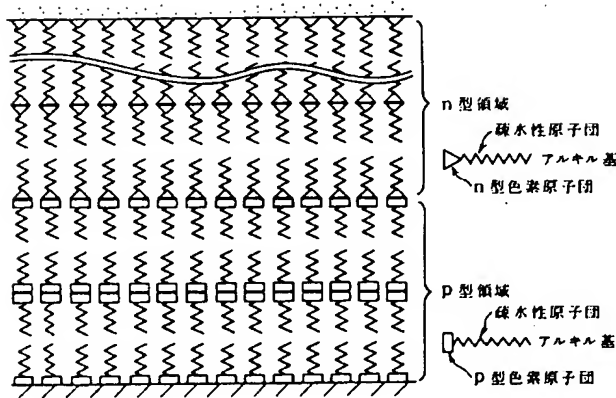


(● 絶縁性分子)

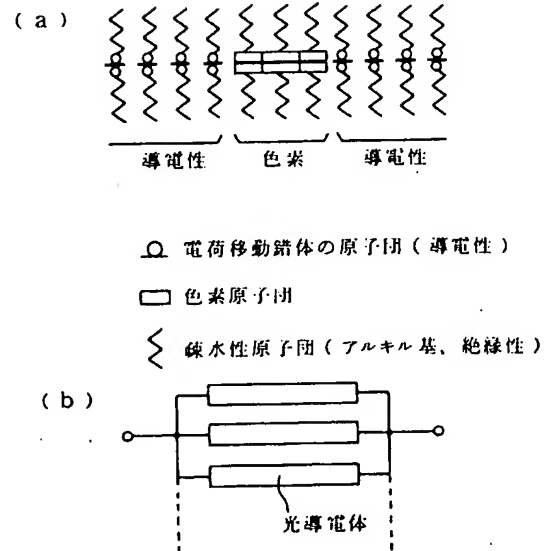
第 8 図



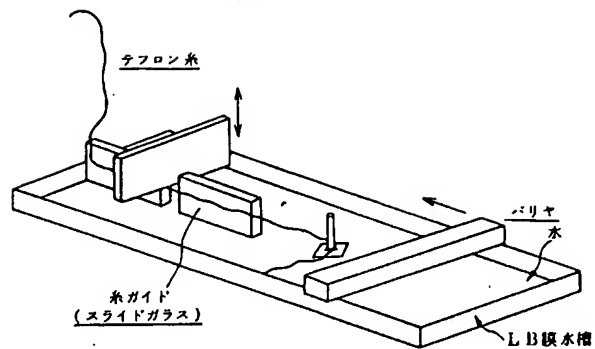
第 9 図



第 10 図



第 11 図



第 12 図

